PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-091093

(43) Date of publication of application: 28.03.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 2001-282867

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing:

18.09.2001

(72)Inventor: MARUYAMA MASATOSHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for developing an electrostatic charge image whose resolution is high and which is excellent both in fixing performance and heat resistance.

SOLUTION: The toner for developing the electrostatic charge image is constituted by forming an intermediate layer having electrifying property reverse to a toner inner core particle incorporating at least resin and a colorant on the surface of the toner inner core particle, and forming an outer shell layer having electrifying property reverse to the intermediate layer on the surface of the intermediate layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Searching PAJ Page 2 of 2

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

裁(4) ধ 盐 华 噩 4 2

(18) 日本国物部户 (JP)

特開2003-91093 (11)特許出頭公開番号

(P2003-91093A)

平成15年3月28日(2003.3.28) (43)公開日

ナコー(物場) 2H005

311 384 88 G 0 3 G 311 80/6 8/087 G03G (51) Int CL.

審査請求 未儲水 弱水項の数9 〇L (全13 頁)

(21)出版每年	(\$10001 - 282867(P2001 - 282867)	(11) 出國人	(71) 出額人 000005968
			三菱化学株式会社
(22) 出版日	平成13年9月18日(2001.9.18)		東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(72)発明者	丸山 正使
			新貨庫上館市福田町1番地 三遊化学株式
			会社内
		(74) 作理人	(74)代型人 100103997
			舟理士 長谷川 現 町
		トターム(物	Fターム(数字) ZHOU5 AA13 ABO8 ABO7 CA20 DA01
			EA03

静電荷像現像用トナー及びその製造方法 (34) [38股の名称]

57) [要构]

【課題】高解像度で定着性と耐熱性の共に優れる静電荷 2.現像用トナーを提供する。

- 一内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有 する中間層が形成され、数中間層の装面に中間層と逆の 【解決手段】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するト **帯電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とす** 5 静気荷像現像用トナー。

(特許請求の範囲)

ナー内核粒子の接面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有 する中間層が形成され、数中間層の表面に中間層と逆の **帯電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とす** 【開水項1】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するト る静電荷像現像用トナー。

【荫水頂2】 トナー内核粒子が懸濁重合法によって製 造されたものである、顔水頂1に記載の静電荷像現像用

トナー内核粒子が乳化塩合凝集法によっ [即水填3]

て製造されたものである、間求項1に記載の静電荷像現 像用トナー。

中間層が燐酸三カルシウムからなる、欝 る、請求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用ト 求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 【荫水項5】 中間層がペンゾグアナミン樹脂からな 【開水項4】

ンからなる、顔水項1~3のいずれかに配穀の静電荷像 【閻欢項 6】 中間層がイオン性官能基合有単量体を含 む単母体の共宜合で得られた乳化瓜合樹脂のエマルショ 現像用トナー。

ある、請求項1~6のいずれかに記載の静電荷像現像用 トナー内核粒子のガラス転移温度が55 C以下であり、外殻層のガラス転移温度が55℃以上で [蔚水頂7]

【開末項8】 懸濁面合法によるトナーの製造方法にお 逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成さ で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷 せ、眩中間層の表面を中間層と逆の帯気性を有する樹脂 いて、懸濁重合終了後のトナー内核粒子の表面にそれと 像現像用トナーの製造方法。

において、凝集工程終了時及び/又は熟成工程における トナー内核粒子の装面にそれと逆の帯電性を有する微粒 させることを特徴とする静配荷像現像用トナーの製造方 【請求項9】 乳化塩合凝集法によるトナーの製造方法 子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中 間層と逆の帝電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成

[発明の詳細な説明]

0001

象現像用トナーに関する。さらに詳しくは耐久性と定着 [発明の属する技術分野] 本発明は、静電荷像現像用ト ナー及びその製造方法に関する。詳しくは本発明は、電 子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷 性とが共に優れ、かつ改善された帯電性を有するトナー

[0002]

させ、次いでこれをトナーにより現像した後、転写紙な 30 る中間層が形成され、数中間層の安面に中間層と逆の脊 には、画像形成装置の感光体ドラム上に静電潜像を形成 【従来の技術】 電子写真法で可視画像を形成させる場合

個々の方法で製造されたスチレン・アクリレート系共宜 合体或いはポリエステル等のパインダー樹脂及び着色剤 に、必要に応じて荷電制御剤、磁性体等を乾式配合した 後、押出模等で溶酸混煤し、次いで粉砕、分級すること どに転写させ、次いで熱苺により定着させて可視画像を によりトナーを得る方法、いわゆる溶融視線粉砕法によ 形成される。従来、一般的に用いられているトナーは、 って製造されてきた。

る場合には、粒子径の制御が容易であるので、小粒子径 であるので低軟化点樹脂を使用したトナーの製造が可能 であり、高解像度及び低温定着性に優れたトナーを得る 【0003】一方、近年プリンターや複写機に求められ ている高画質化及び高恐化を達成するために、トナーの これらの点で溶酸混模粉砕法を改善する方法として、水 系媒体に重合性単量体、着色剤、皿合開始剤等の現合液 合で得られた低合体一次粒子のエマルジョンに着色初及 び随意に帯電制御刺菊を添加し凝集及び熟成を行ってト いる。これらの瓜合法と呼ばれる製造方法でトナーを得 で粒度分布の狭いトナーが得られ、また粉砕工程が不要 <u>低合させてトナー粒子を得る懸濁瓜合法、並びに乳化瓜</u> ナー粒子を得る乳化面合凝集法が投案され、英施されて 小粒径化及び低温定着性がより一層必要とされている。 を懸濁分散させて好適な粒度の液滴を形成させた後に、 8

[0004]

ことができる。

や特開平1-105261号公報等にはトナー安面に特 とが提案されている。しかしながら低ガラス転移温度の ると定着性が損なわれるという欠点があった。これらの 問題を解決するために、特開昭59-79257号公報 性を確保するためには大量の外核物質を被覆する必要が [発明が解決しようとする課題] 上記のような重合法に よるトナー性能の改善においても、トナーの耐久性を向 上させるために樹脂の分子畳やガラス転移温度を高くす 殊なコーティング層を形成させてカプセル構造にするこ 内核粒子に高ガラス転移温度の外核物質を被覆する一般 的なカプセル構造においては、小面積の外核非被覆部の 存在によってもトナーの耐熱性が損なわれるので、耐熱 あり、結果として定着性の大幅な改善は得られないのが 8

耐久性と定着性とが共に優れ、かつ改尊された帯電性を [0005] 本発明は、従来法の上配の欠点を克服し、 有するトナーを提供することを蹂躙とする。 **東状であった。** ŝ

[0000]

[課題を解決するための手段] 本発明者は、従来技術の 上記欠点を解決すべく観意検討を重ねた結果、トナーを 特定の3層構造とすることにより上記の瞑題を解決し得 ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発 一内核粒子の安面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有す 明の要旨は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナ

3

気性を有する外数層が形成されてなることを特徴とする 静電荷像現像用トナー、に存する。

ナーの製造方法において、懸濁正合終了後のトナー内核 【0007】本発明の他の要旨は、慰潤宜合法によるト 位子の安面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付落さ せて中間層を形成させ、数中間層の殺菌を中間層と逆の を特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、に存す 荷電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させること

【0008】本発明のさらに他の要旨は、乳化血合凝集 法によるトナーの製造方法において、凝集工程終了時及 ぴノ叉は熱成工程におけるトナー内核粒子の安面にそれ と逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成 させ、駁中回層の装面を中間層と逆の帯配性を有する樹 脂で被覆して外殻隔を形成させることを特徴とする静配 荷像現像用トナーの製造方法、に存する。

少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の 留の表面に特定の帯電性を有する外数層が形成されて構 **扱面に特定の帯電性を有する中間層が形成され、散中間** 「発明の実施の形態」以下、本発明の実施の形態についる。 て詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、 成されている。

る。トナー内核粒子は、少なくとも樹脂及び着色剤を含 型剤等の添加剤を含有することができる。上配トナー内 る際に結婚樹脂として用いられるものであればよく、特 れらの樹脂の混合物等が挙げられる。好ましくはポリス 脂が使用され、より好ましくはポリスチレン系共取合体 樹脂である。定着性及び耐熱性の観点からガラス転移温 度は通常、0~65℃であり、好ましくは20~55℃ 右し、必要によりさらに荷配制御剤、磁性体徴粒子、鞣 核粒子を構成する樹脂としては、一般にトナーを製造す に限定されないが、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ エステル系街脂、エポキシ系樹脂等の熱可塑性樹脂、こ チレン系共皿合体樹脂及びポリ(メタ)アクリル酸系樹 [0010] 先ず、上記トナー内核粒子につき説明す

レン系単畳体を主成分とする共近合体であり、数スチレ チル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸nープ 【0011】上記ポリスチレン系共宜合体樹脂は、スチ ン系単量体の倒としては、スチレン、ローメチルスチレ ン、ローメチルスチレン等が挙げられ、特に好ましくは スチレンである。上記ポリ (メタ) アクリル酸系樹脂は 1 種若しくはそれ以上の (メタ) アクリル酸系単量体を 主成分とする(共)瓜合体であり、駁樹脂を形成する単 量体の例としては、アクリル殻プロピル、アクリル殻の **ーブチル、アクリル殻:ーブチル、アクリル殻n-オク**

の脂肪抜アルコールの(メタ)アクリル酸エステルを1 **重又は2種以上組み合わせて用いる。**

敦基、ホルミル芸等の酸性極性基、アミノ芸等の塩基性 極性益、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ 基等の中性 **兎性姦尊が挙げられる。上配極性基は極性基を有する単** 量体の共宜合、組合宜合、付加重合等により樹脂中に導 ハ。 極性茲としてはカルポキシル茲、スルホン葢、リン [0012] 上記樹脂は極性基を有することが好まし 入することができる。

を有する単量体としては、例えば、カルボキシル基を有 【0013】上記極性基を有する単畳体中、酸性極性基 するa、βーエチレン性不飽和化合物及ぴスルホン基を 有するの、βーエチレン性不飽和化合物等を挙げること クリル酸、フマル酸、マレイン酸、ケイ皮酸等を挙げる ことができる。また、スルホン茲を有するa,B-エチ レン性不飽和化合物としては例えば、スルホン化エチレ ン、そのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸を挙げる ができる。上記カルボキシル基を有するa. B-エチレ ン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタ ことができる。

ルの(メタ)アクリル酸エステル、盤素含有複素環基で アミン又はその4級アンモニウム塩を挙げることができ る。好ましくは、アミノ苔、アミノ苔の塩あるいは4級 【0014】上記極性器を有する単毌体中、塩基性極性 **基の塩又は4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコー 団換されたピニル化合物及びN,Nージアリルアルキル** アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)ア **抜を有する単量体としては、例えば、アミノ葢、アミノ** クリル酸エステルが用いられる。

ル酸エステルとしては、例えば、ジメチルアミノエチル チルメタクリレート、これらの4級塩等を挙げることが ドン、ビニルNーメチルビリジニウムクロリド、ビニル ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエ できる。また、窒素含有複素環基で配換されたビニル化 モニウム塩としては、例えば、N, Nージアリルメチル アンモニウムクロリド、N,Nージアリルエチルアンモ 【0015】上記アミノ嶅、アミノ葢の塩又は4級アン モニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリ **布勢としたは、 室火ば、 パールパリジン、 パールパロリ** Nーエチルピリジニウムクロリド等を挙げることができ る。また、N,Nージアリルアルキルアミンの4級アン アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、 ニウムクロリド等を挙げることができる。

[0016] 上記極性益を有する単量体中、中性極性基 を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸 アミドあるいは盤紫原子上で置換された(メタ)アクリ ル酸アミド、水酸葢を有する(メタ)アクリル酸エステ ル、シアノ基を有する(メタ)アクリロニトリルが挙げ られる。上記(メタ)アクリル酸アミドあるいは窒素原 子上で置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、

る。好ましくは炭紫数1~12、より好ましくは3~8

チル、メタアクリル酸n-オクチルを挙げることができ

N, Nージプチルアクリルアミド等を挙げることができ としては、例えば、(メタ)アクリル酸2ーヒドロキシ る。また、水酸葢を有する(メタ)アクリル酸エステル 例えば、アクリルアミド、Nープチルアクリルアミド、 エチル等を挙げることができる。

コハク酸、アジピン酸、無木マレイン酸等の脂肪族カル ポン酸;テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸 れ、同じくアミノ基を極性益として有する単畳体として は、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン コール、トリエタノールアミン等の脂肪族ジオール等が 【0017】前記縮合重合或いは付加重合に使用される 例えば、無木フタル殻、ペンゼンー1,2,4-トリカ 等の鎖状脂肪族アミン;メタフェニレンジアミン、ジア は、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリ ルポン酸等の芳香族カルポン酸;シュウ酸、マロン酸、 カルポキシル基を極性巻として有する単量体としては、 ミノジフェニルメタン苺の芳香族アミン苺が挙げられ **等の脂環式カルボン酸及びそれらの無水物等が挙げら** る。また、水酸盐を極性描として有する単畳体として

料または有機顔料が好ましく用いられる。一種若しくは 二種以上の顔料及び/又は一種若しくは二種以上の染料 科、有機頗科及び合成染料を挙げることができ、無機頗 を組み合わせて用いることもできる。上記無機顔料とし ては、例えば、金属粉系顔料、金属酸化物系顔料、カー [0018] 次に上記着色剤としては、例えば無機類 ボン系顔料を挙げることができる。

は、例えば、マグネタイト、フェライト、ペンガラ苺を [0019] 金属粉系顔料としては、例えば、鉄粉、銅 ることができる。また、上配有機顕科としては、アゾ系 顔料、酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料、媒染染料 系顔料、フタロシアニン系顔料、並びにキナクドリン系 挙げることができる。上記カーボン系顔科としては、例 えば、カーポンプラック、ファーネスプラック毎を挙げ 粉等を挙げることができる。金属酸化物系顔科として 顔科及びジオキサン系顔料等を挙げることができる。

ジンイエロー、ペンジジンオレンジ等を挙げることがで は、例えば、キノリンイエロー、アシッドグリーン、ア ルカリブルー等の染料を沈殿剤で沈殿させたもの、ある いはローダミン、マゼンタ、マカライトグリーンの染料 をタンニン酸、リンモリブデン酸などで沈澱させたもの タロシアニン等を挙げることができる。上記キナクリド きる。上記酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料として は、例えば、ヒドロキシアントラキノン類の金属塩類等 を挙げることができる。上記フタロシアニン系顕料とし ては、例えば、フタロシアニンブルー、スルホン化銅フ ン系顔料及びジオキサン系顔料としては、例えば、キナ 【0020】上記アン系顔料としては、例えば、ペンジ 等を挙げることができる。上記媒染染料系顔料として

3

[0021] 上配合成染料としては、例えば、アニリン ロシン染料、フタロシアニン染料、ポリメチン染料、ト 好ましくは、アニリン晶、ニグロシン染料、アゾ染料が 用いられ、さらに好道なものとしては、アゾ染料のうち リン残基を有し、クロム、銅、コパルト、鉄、アルミニ 分子中にサリチル酸、ナフトエ酸または8-オキシキノ **黒、アゾ染料、ナフトキノン染料、インジゴ染料、ニク** リ及びジアリルメタン染料等を挙げることができるが、 ウム等の金属と錯塩を形成するものが用いられる。

シン系の電子供与性染料、ナフテン酸または高級脂肪酸 性の有機錯体、塩紫化ポリエステル、酸菇過剰のポリエ [0022] 上記帯電制御剤としては、例えば、ニグロ の金属塩4級アンモニウム塩、キレート邸料、配子受容 ては、強磁性体の金属、金属酸化物等種々のものが用い ステル等を挙げることができる。上記磁性体徴粒子とし られるが、特に限定されるものではない。好ましくは、 マグネタイト、フェライトなどが用いられる。

酸塩、オレイン酸塩、パルミチン酸塩等の高級脂肪酸金 属塩や天然及び合成のパラフィン類及び脂肪酸エステル 類またはその部分酸化物類等があり、これらの化合物の 一種または二種以上を適宜組み合わせたものが用いられ る。本発明において、トナー内核粒子の製造法は限定さ れず、溶酸脱穀粉砕法で製造しても、懸濁肌合法、乳化 低合凝集法等の低合法によって製造してもよい。一般的 しく、また瓜合法の内では乳化瓜合凝集法による方が好 【0023】上記離盟剤としては、例えば、ステアリン には、これら各種の製造法の内で瓜合法による方が好ま

ナー内核粒子100瓜最都に対し0.3~10瓜豊部が 【0024】本発明のトナーにおいてトナー内核粒子の 旗数三カルシウムが正帯電性を有する徴粉末の好ましい 例として例示されるが、マグネタイト、フェライト、ベ 系顔料、モリブデンレッド等のクロム酸塩系顱料、ミロ リブルーのようなフェロシアン化化合物系取料等も使用 が可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けるこ 好ましく、さらに好ましくは0. 5~5瓜敷部が、最も 好ましくは1~3 瓜豊部が使用される。0、3 瓜豊部よ 無機徴粒子及び有機微粒子が挙げられる。上配無機微粒 子としては、疎水性シリカ類、酸化チタン類、酸化アル ンガラ、亜鉛苺、酸化クロム、ウルトラマリーン、コバ **ルトブルー等の金属酸化物系顔料や硫化亜鉛等の硫化物** とができる。これら無极徴粒子の添加責は、処理前のト なり、また10重量都を越えて使用するとトナーの定着 り少ないと目的とする外殻層が均一層として得られ難く **安面に中間層を形成させるための中間層材料としては、** ミニウム類等が負荷配性を有し、アミノ吸成シリカ類、

[0025] 上記有機微粒子としては、例えばスチレン 系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステ 性が悪化する傾向がある。

クリドンレッド、キナクリドンパイオレット等を挙げる

キナクリドンレッド等のキナクリドン系顔科等も使用が 可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けること 一内核粒子100瓜亜部に対し0.5~15瓜亜部が好 ル系樹脂、グアナミン系樹脂、メラミン系樹脂等の樹脂 粉末としては日本触媒化学社より得られるペンゾグアナ らに上記例の他に有機顔料類も使用が可能であり、ベン **ジジンイエロー、ペンジジンオレンジ、パーマネントレ** ッド4Rなどのアン系顔料、キノリンイエロー、アシッ ドグリーン、ピーコックブルー等の染料を沈殿剤で沈殿 - 梅の染料をタンニン酸、吐酒石、 P T A, P M A, P ができる。これら有機徴粒子の添加量は、処理前のトナ しては日本ペイント社から得られるスチレン系樹脂徴粒 子(「タフトン」シリーズ)や椋研化学社から得られる **ズ)が挙げられ、これらはグレードを選べば正、負何れ** の荷配性をも得ることができる。また正常配性の樹脂酸 ミン母脂 (「エポスター」シリーズ) が例示される。さ させたものや、ローダミン、マゼンタ、ピクトリアブル TMAなどで沈殿させた敬性/塩嶅性染料系顔料、ヒド 徴粉末が挙げられる。これらの樹脂微粉末の好適な例と 4、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料、 ロキシアントラキノン類の金属塩類等の媒染染料系面 アクリル系樹脂微粒子 (「MX、MR、MP」シリー

脂が挙げられる。上記樹脂としては、トナー内核粒子を テル系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂などが ~3μmの穏囲が学ましく、0. 1~1μmがさらに好 しない街脳粒子単体の凝集体が発生しやすく、また3 μ mを越えて大きすぎると外数層が不均一になり、耐熱性 が悪化しやすい。これら外殻層の樹脂の使用敷は、処理 [0026] 本発明のトナーにおいて中間層の装面に外 **挙げられるが、耐熱性の観点からガラス転移温度は55** C以上が好ましく、65℃以上がさらに好ましい。これ らの樹脂は外殻層の形成の仕方にもよるが、粉体微粒子 か、その分散液として使用するのが外散を均一に形成さ せるために好ましい形態であり、その粒子径は0.05 ましい。粒子径が0.05μmより小さいと外殻を形成 数層を形成させるための外数層材料としては、種々の樹 構成する樹脂と同様に通常のスチレン系樹脂、ポリエス

によりトナー内核粒子を得る。溶酸退棟粉砕法で得られ キサー、ハイスピードミキサー毎にて均一付着が可能で あるが、簡単に付着させただけでは剥がれやすく表面の 帯配性が不均一になり易く、外殻層を被覆するのに悪影 または奈良機械社より得られるハイブリタイザーや、ホ うなコーティング英置を用いて固着させることが好まし 【0028】洛脇混牌粉砕法で得られるトナー内核粒子 製造するには、種々の方法で製造された樹脂及び着色剤 に、必要に応じて帯電制御剤、磁性体等を乾式混合した は、粉砕して得られたトナー内核粒子に粉体の無機及び れらの徴粒子を均一に付着させる。通常のヘンシェルミ [0027] 洛脇焜模粉砕法によってトナー内核粒子を 後、押出機等で溶融混線し、次いで粉砕、分級すること ノ又は有機の微粒子を添加混合して内核粒子の表面にこ ソカワミクロン社から得られるメカノフュージョンのよ **醪があるので、加熱下に混合することで固着させるか、** る内核粒子を用いてその表面に中間層を形成させるに 万以上が好ましく、5万以上がさらに好ましい。

好ましい。またその他の方法としては外殻層を形成する てスプレードライする方法も採用できる。このようにし の表面にこの内核粒子と逆の帯電性を有する中間層を形 内核粒子の要面に中間層を形成させる方法と同様に、内 核粒子と同じ帯配性の樹脂微粒子を添加混合して、内核 り行なうことができる。通常のヘンシェルミキサー、ハ イスピードミキサー等にて均一付着が可能であるが、簡 形成されないので、加熱下に混合することで固落させる や、ホソカワミクロン社から得られるメカノフュージョ ンのようなコーティング装置を用いて固着させることが 樹脂微粒子の分散液中に中間層を有する粒子を懸濁させ 位子の安面にこれらの粒子を均一に付着させることによ 単に付着させただけでは剥がれやすく、均一な外殻層が **て本発明のトナーが得られるが、必要に応じさらにシリ** 成させた後、さらに外殻層を形成させる方法としては、 か、または奈良機械社より得られるハイブリタイザー カ苺の外添処理を行ってもよい。

> ましく、さらに好ましくは0. 7~10 蚯鉛部、最も好 ましくは1~5瓜最部が使用される。0.5瓜量都より

なり、また15瓜最部を越えて使用するとトナーの定権

性が悪化する傾向がある。

も少ないと目的とする外数層が均一層として得られ職く

処理して中間層を形成させる方法としては、乾燥処理し、 より行うこともできるが、懸濁重合終了時のスラリー状 するには、水系媒体に重合性単量体、着色剤、重合開始 た後の内核粒子を用いて溶酸混練粉砕法と同様な処理に 限で付着処理をした方が付着の均一性が増すので好まし い。この場合、無機及び/又は有機の微粒子も付着の均 【0029】懸濁瓜合法によってトナー内核粒子を製造 **刺等の混合液を懸濁分散させて好適な粒度の液滴を形成** させた後に、重合させてトナー内核粒子を得る。懸濁重 合法で得られるトナー内核粒子をこの内核粒子と逆の帯 電性を有する無機及び/又は有機の職粒子でその要面を -性の観点から分散液に加工して使用することが好まし

前のトナー内核粒子100重量部に対し0.5~30重

も好ましくは3~10瓜登都が使用される。0.5瓜登

邸より少ないと目的とする外殼が均一層として得られ離 く耐熱性が悪化し、また30瓜量部を越えて使用すると トナーの定着性が悪化する傾向がある。また耐久性の観 **点から被粉砕性が小さい方が好ましく、倒えばスチレン**

監部が好ましく、さらに好ましくは1~20瓜豊部、最

【0030】無機及び/又は有機の微粒子を分散液に加 系樹脂の場合、分子量はGPCによる数平均分子量で3 so

げられる。この分散は通常、界面活性剤や保護コロイド ライター、ターポ工葉社から得られるOBミルなどが挙 エして使用する方法は、懸濁監合トナーのスラリー液が 一般には水スラリーであるので、同様に水に分散するの がよい。分散の方法は通常の顔料分散の方法を用いれば よく、市販の各種分散機であるホモジナイザー類、メデ **イアミル類、超音波分散機類、ディスパーザー等が使用** 可能である。中でも、メディアミルが最も効率よく分散 が可能であり、それらの倒としては神鋼パンテック社か **ら得られるコポールミル、三井鉱山社から得られるアト** 類を添加して行われる。

活性剤があり、これらは単独でも複数併用しても利用出 界面活性剤の単独あるいは非イオン性界面活性剤との併 同極性を単独であるいは非イオン性の保護コロイドとの 【0031】界面活性剤にはイオン別に区別すると、ア ニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面 来るがトナー内核粒子への付着均一性を得るためには無 機及びノ又は有機の微粒子のイオン性と同じイオン性の 用が窒ましい。また保護コロイドを用いる場合も同じく 併用使用が望ましい。

ルアリールスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸 塩類、アルキルリン酸塩類、更にはこれらにポリオキシ ン酸ソーダ、オレイン酸カリなどの脂肪酸塩類、ラウリ ル硫酸ソーダ、ラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキ ダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダなどのアルキ 【0032】アニオン界面活性剤の例としては、オレイ ル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸ソー エチレンの如きポリオキシアルキレン鎖を付加させたノ ニオニックアニオン型界面括性剤類が挙げられる。

【0033】非イオン性界面活性剤の例としては、ポリ ステアリルエーテルなどのオキシアルキレンアルキルエ テル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルな どのポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル 類、ソルピタンモノラウレート、ソルピタントリオレエ ートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエ チレンモノラウレートなどのポリオキシアルキレン脂肪 酸エステル類、オレイン酸モノグリセリドなどのグリセ **ーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエー** オキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン リン脂肪酸エステル類が挙げられる。

【0034】カチオン界面括性剤の例としてはラウリル アミンアセテートなどのアルキルアミン塩類、ラウリル チルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩 その他にラウリルペタインなどの両性界面活性剤類やN ーアリルオキシアルキルN, N, Nートリアルキルアン モニウム塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩のアル キル部に二重結合を導入した反応性乳化剤も使用が可能 トリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメ 頃、ポリオキシエチルアルキルアミン類が挙げられる。

[0035] 保護コロイドの倒としては部分ケン化ポリ

ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセル ス誘導体とその塩、グアーガムなどの天然多糖類、低分 これらの界面活性剤は無機及びノ又は有機の微粒子に対 ロース、カルボキシメチルセルロース塩などのセルロー ピニルアルコール、完全ケン化ポリピニルアルコール、 子アクリルニトリル樹脂のケン化物などが挙げられる。 して通称0.3~20瓜豊%が使用される。

【0036】懸濁重合法で得られるトナー内核粒子に逆 の帯電性を有する無機及びノ又は有機の微粒子をその扱 面に付着させて内核粒子と逆の帯気性の中間層を有する ラリーに無機及び/又は有機の微粒子の分散液を加える ことで行われる。この場合付着を強固にするためにトナ 加えるとその中に含有される逆極性の界面括性剤のため 内核粒子のスラリーが不安定になりやすいので、事前に スラリーに界面活性剤を追加添加したり、pH関整して 安定化するか、あるいは無機及び/又は有機の微粒子の 分散液の中に含有される逆極性の界面活性剤の畳をスラ た無機及び/又は有機の微粒子の分散液は付着をより均 **一にするために逐次に添加することが好ましい。付着の** 度合いはサンプリングして帯電量等を測定することで検 証される。付着処理が完了するとそのスラリー状態を保 ち次工程の外殻層を形成することが好ましいが、一旦乾 燥処理して粉体にして溶酸視線粉砕法にて倒示したよう 粒子を得る手法は、好ましくは瓜合菸了時の内核粒子ス **一のガラス転移温度以上に加熱して根拌下に処理するこ** とが好ましい。無機及び/又は有機の微粒子の分散液を リーが不安定にならぬ量に関整することが好ましい。ま な方法を用いる外数層形成用粒子に供してもよい。

の内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の ましい。この分散液の関製方法は前近の中間層形成用の 【0037】懸濁瓜合法で得られるトナー内核粒子をこ 徴粒子でその表面を処理して中間隔を形成させた後、さ らに外殻層を形成させる方法としては、トナー内核粒子 ので、この動脂徴粒子は分散液として使用することが好 徴粒子分散液と金く同様に関製してもよいし、乳化瓜合 によって得られた樹脂エマルションをそのまま使用して 外殻を形成する手法は、前迹の中間層形成法と全く同様 に実施出来る。このようにして本発明のトナーが得られ るが、必要に応じさらにシリカ等の外弦処理を行っても の要面に中間層を形成させる方法と同様に、内核粒子と 同じ帯電性の樹脂徴粒子を添加混合して粒子の表面にこ この中国層を有する粒子がスラリー状で好適に得られる もよい。これら分散液、あるいはエマルションを用いて れらの粒子を均一に付着させることにより行なえるが、

[0038] 上記の外殻圏を形成するための乳化塩合的 ド塩基性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を前 る。すなわち、ブレンステッド酸性為又はブレンステッ 脂エマルションは、一般的には以下の手順で作製され

9

3

I μ mがさらに好ましい。また分子型はGPCによる数 平均分子量で3万以上が好ましく、5万以上がさらに好 ましい。耐熱性の観点からガラス転移温度は55℃以上 が好ましく、65℃以上がさらに好ましい。この外殻層 することにより得られる。この場合反応の転換率をほぼ 氏転換事で使用し、外数層を形成しながら低合反応を進 行させてもよい。このようにして得られた樹脂エマルシ ョンの粒子径は0.05~3 mmが好ましく.0.1~ 近した界面括性刺類と肌合開始剤を溶解させた木溶液に 100%に近く刺御することが好ましいが、それよりも を形成する樹脂エマルションには内核粒子に分散される 汲次で浴加しながら掲辞下に加熱し反応の終了まで維持 飯料などを混合分散して使用してもよい。

塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン尊 のアミノ嶅を有するモノマー、ピニルビリジン、ピニル ピロリドン等の窡繁含有複素環基を有するモノマー、ジ 有するモノマー等が挙げられる。また、ブレンステッド メチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチ 【0039】上配プレンステッド酸性基を有するモノマ フマル酸、ケイ皮酸等のカルポキシル苔を有するモノマ ルメタクリレート梅のジアルキルアミノ葢を有する(メ マー、スチレンスルホンアミド苺のスルホンアミド巷を 一、スルホン化スチレン毎のスルホン酸基を有するモノ **-としては、アクリル数、メタクリル数、マレイン数、** タ)アクリル酸エステル苺を挙げることができる。

ル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル ナルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ロ 腹nープチル、アクリル酸インプチル、アクリル酸ヒド ロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル ル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチ [0040] その馅のモノマーとしては、スチレン、メ とができる。この中で、スチレン、プチルアクリレート - t -ブチルスチレン、p - n - ブチルスチレン、p -ルヘキシル苺の(メタ)アクリル酸エステルを挙げるこ 酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピ n-ノニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチ ル、メタクリル酸nープチル、メタクリル酸イソブチ 等が特に好ましい。

て用いられるが、外数層用に使用する場合は、重合体の ガラス転移温度が55℃以上となることが好ましい。 重 【0041】これらのモノマーは単独で、または混合し 合体のガラス転移遺度が55℃未満の場合は、トナーの **保存安定性が悪くなる。プレンステッド酸性基を持つモ** ノマーとしてアクリル酸が、その他のモノマーとしてス チレン、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステ ルが好適に使用される。

4時の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化 50 び、これら過程酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウ [0042] 瓜合関始剤としては、過硫酸カリウム、過 流散ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、及

路拾赵糸、過数代ペンンイル、2, 2, -アンピスイン **合系に浴加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法** 生血合開始剤、及び、これら水溶性血合性開始剤を一成 分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス **ブチロニトリル等が用いられる。これら面合関始刻はモ** / マー添加剤、添加と同時、添加後のいずれの時期に重 **水煮、4,4,-アンピスシアノ吉草酸、t-ブチルヒ** ドロベルオキシド、クメンヒドロペルオキシド苺の木浴 を組み合わせてもよい。

化炭素、トリクロロブロモメタン等が挙げられる。連鎖 移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性 【0043】本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動 **旬を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具** ルカプトエタノール、ジインプロピルキサントン、四塩 体的な倒としては、 t ―ドデシルメルカプタン、2 ―メ 単位体に対して0~7位量%用いられる。

ことが好ましい。付着の度合いはサンプリングして希電

は0. 1~1μm、更に好ましくは0. 1~0. 5μm ロトラックUPAを用いて測定することができる。粒径 が上記範囲より小さくなると凝集速度の制御が困難とな で好ましくない。また、上記範囲より大きいと外殻層が [0044] 乳化塩合で得られる重合体一次粒子の平均 である。なお、平均粒径は、例えば日機装社製、マイク り、外殻層を形成しない単独磁集粒子が多く生成するの **粒径は、通常0.05~3μmの範囲であり、好ましく** 不均一になり耐熱性が劣る傾向にあり好ましくない。

機及び/又は有機の微粒子も付着の均一性の観点から分 製造するには、乳化血合で得られた面合体一次粒子のエ 凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の荷電性を有する 無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて内 は、乾燥処理した後の内核粒子を用いて溶融混椒粉砕法 した方が付着の均一性が増すので好ましい。この場合無 【0045】乳化塩合凝集法によってトナー内核粒子を 凝集及び熟成を行ってトナー内核粒子を得る。乳化塩合 と同様な処理により行うこともできるが、凝集工程終了 時あるいは熱成工程におけるスラリー状態で付着処理を マルジョンに着色剤及び随意に帯電制御剤等を添加し、 核粒子と逆の帯電性の中間層を形成させる方法として 散液に加工して使用することが好ましい。

【0046】無機及び/又は有機の微粒子を分散液に加 の顔料分散の方法を用いればよい。またこの分散は同じ く懸濁重合粒子の場合と全く同じで界面活性剤や保護コ ロイド類を添加して行われ、界面活性剤や保護コロイド 工して使用する方法は乳化塩合凝集性で得られるトナー で、同様に水に分散するのがよい。分散の方法は懸濁重 合法で得られるトナー内核粒子の場合と全く同じで通常 内核粒子のスラリー液が一般には水スラリーであるの 質の種類や量についても同じ手法で処理される。

[0047] 乳化蛋合凝集法で得られるトナー内核粒子 の安面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形 に逆の帯虹性を有する無機及び/又は有機の微粒子をそ

液の添加はトナー内核粒子のガラス転移温度以下で行わ 成させる手法は、好ましくは乳化蛋合凝集法の熟成工程 における内核粒子スラリーに無機及び/又は有機の微粒 強固にするために内核粒子のガラス転移温度以上に加熱 合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有す 内核粒子と逆の符電性の中間層を形成させる手法として は、乳化蛋合酸集法の酸集工程終了時のトナー内核粒子 スラリーに無機及び/又は有機の微粒子の分散液を加え ることでも行うことが出来る。この場合は微粒子の分散 トナー内核粒子のガラス転移温度以上に加熱して熱成工 程に入る手順で行われる。無環及び/又は有機の微粒子 の分散液は付着をより均一にするために逐次に添加する 子の分散液を加えることで行われる。この場合、付着を して根弁下に処理することが好ましい。さらに、乳化瓜 る無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて れ、複拌下に保持して粒径の安定するのを確認した後、

化重合によって得られた樹脂エマルションをそのまま使 るが、この中間層を有する粒子がスラリー状で好適に得 得られるが、必要に応じさらにシリカ等の外添処理を行 【0048】乳化重合凝集法で得られるトナー内核粒子 をこの内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び/又は有 後、さらに外殻層を形成させる方法としては、トナー内 核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内核 とが好ましい。この分散液の調製方法は前述の中間層形 成用の微粒子分散液と全く同様に調製してもよいし、乳 用してもよい。これら分散液、あるいはエマルションを 用いて外核を形成する手法は、前述の中間層形成法と全 く同様に実施出来る。このようにして本発明のトナーが 粒子と同じ帯電性の樹脂微粒子を添加混合して粒子の表 られるので、この樹脂徴粒子は分散液として使用するこ 面にこれらの粒子を均一に付着させることにより行なえ 徴の徴粒子でその表面を処理して中間層を形成させた **五等を測定することで検証される。**

65℃以下になるように配合したものを逐次添加して前 次粒子分散液と落色剤一次粒子及び必要により帯電制御 **利一次粒子を含有する分散液と混合し、粒子を凝集させ** [0049] 上記乳化塩合凝集法によるトナー内核粒子 の製造法につきより酔細に説明する。即ち、前配ブレン ステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有するモ て粒子凝集体とし(凝集工程)、さらにこれを加熱下に **述した方法で乳化塩合を行い、ついで得られた狙合体ー** ノマーを含むモノマー混合物をガラス転移温度が通常、 **熟成して(熟成工程)、トナー内核粒子が得られる。**

剤一次粒子を凝集させて凝集粒子を形成し、トナー内核 [0050] 上記乳化重合において、重合体一次粒子を り、着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させ て用いたりしてもよいが、重合体一次粒子と同時に着色 得る際に顔料をワックスと同時にシードとして用いた

られる着色刺としては、無段顕料又は有複顔料、有機染 エロー、キナクリドン、ペンジジンイエロー、ローズベ ン系、組合アン系染顔料など、公知の任意の染顔料を単 独あるいは混合して用いることができる。フルカラート ソ系、紹合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モ ノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれ それ用いるのが好ましい。着色剤は、通常、パインダー 樹脂100重量部に対じて3~20瓜量部となるように した血合体一次粒子を用いるが、必要に応じて2種類以 れらの具体的な例としては、カーボンブラック、アニリ ンガル、トリアリルメタン系染料、モノアソ系、ジスア 粒子とすることが好ましい。この時、ワックスを内包化 上の重合体一次粒子を用いてもよい。また、ここで用い **料のいずれでもよく、これらの組み合わせでもよい。こ** ンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリ ーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔科、クロムイ ナーの場合にはイエローはペンジジンイエロー、モノア

ル酸の金属塩、金属錆体、アミド化合物、フェノール化 [0051] これらの権色刻も乳化剤の存在下で水中に い。帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ない しは併用して用いることができる。カラートナー適応性 (帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調 障害がないこと)を勘案すると、正荷電性制御剤として は4級アンモニウム塩化合物が、負荷配性制御剤として はサリチル数もしくはアルキルサリチル数のクロム、亜 鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属館体や、ペンジ 乳化させてエマルションの状態で用いるが、平均粒径と しては、0.01~3μmのものを用いるのが好まし 合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、 用いられる。

インダー樹脂100瓜母部に対し0.01~10瓜量部 用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又 帯電制御剤一次粒子を凝集させて凝集粒子を形成し、ト 4, 4' -メチレンピス (2- (N- (4-クロロフェ ロキシナフタレン化合物等が好ましい。その使用量はト ナーに所留の帯電量により決定すればよいが、通常はパ [0052] 上記乳化重合において、重合体一次粒子を 得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして は分散させて用いてもよいが、瓜合体一次粒子と同時に ナー内核粒子とすることが好ましい。この場合、帯配刨 御刺も木中で平均粒径の、01~3μmのエマルション ニル) アミド] -3-ヒドロキシナフタレン] 梅のヒド として使用する。添加する時期は、瓜合体一次粒子と着 用い、更に好ましくは0. 1~10瓜豊部用いる。

せてもよいし、これらの一次粒子が凝集して粒子凝集体 が生成した段階で加えてもよいし、さらには粒径が最終 色剤一次粒子を凝集させる工程で同時に添加して凝集さ 的なトナーの粒径まで粒子凝集体が成長した後に添加し

【0053】本発明の静電荷像現像用トナーは、必要に

8

91

*利用できる。 より流動化剤等の添加剤と共に用いることができ、その

り、以下の奥施例によって限定されるものではない。以 た、重合体粒子の平均粒径及び分子量は、それぞれ下記 [奥施例] 次に本発明の具体的態様を実施例により更に **詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限** 下の例で「部」とあるのは「瓜母部」を意味する。ま 0. 01~5瓜敷部、好ましくは0. 1~3瓜豊部用い **酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げること** ような讽動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、 ができ、通常、パインダー樹脂100重量部に対して、

酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機酸粉末やス ナレン樹脂、アクリテ樹脂等の抵抗関節剤や計剤などが 内洛刺又は外洛刺として用いられる。これらの添加剤の 使用畳は所望する性能により適宜避定すればよく、通常 パインダー芸暦100 気虫部に対しの.05~10 低表 は、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン [0054] さらに、本発明の静電荷像現像用トナー 略程度が好通である。

UPA、またはコールター社製、サブミクロン粒子アナ

ライザーN 4 S(コールターカウンターと略)によって

【0057】平均粒径:日機鞍柱製、マイクロトラック

の方法により函定した。

く内核粒子形成用瓜合体一次粒子の製造>攪拌装置、加 然冷却装置、濃箱装置、及び各原料・助剤仕込み装置を **南えたガラス製反応器に下記の乳化剤、脱塩水、及びモ** ンタン酸グリセリドとペヘン酸ペヘニルの混合物をノニ オン系界面括性剤で乳化したワックスエマルジョンを仕

ガラス転移過度:DSCにて砌定した。

関定した。

[0055] 本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系 現像刺又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用い としては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁 性物質またはそれらの驳画に樹脂コーティングを描した 5。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般 的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ス てもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリア チレンアクリル共伍合系樹脂、シリコーン樹脂、変性シ ものや磁性キャリア等公知のものを用いることができ

リコーン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が*

【0058】その後、下記のモノマー類、及び開始剤を

込み、盤紫気流下で90℃に昇温した。

8. 存みに4 時間で添加し、乳化血合を行った。

10部 (固形分で) **祝イオン木(ワックスエマルション中の木分を含む)400部** ワックスエマルション (粒径300nm) ドナシテベンガンステホン数ナトリウム

(モノマー類)

28部 72部 3部 田田 トリクロロブロモメタン アクリル数ブチル アクリル酸 スチレン (独称型)

シアーラスソカソ (医粉型)

0.2部

※【0060】<乳化血合凝集法によるトナー内核粒子の 10.5郡 10.5部 **瓜合反応をさらに3時間様終し、乳白色のアニオン性瓜** 合体一次粒子エマルション(樹脂A)を得た。(以下、 8%アスコルビン酸水溶液 8%過酸化水紫水溶液

得られたエマルションの平均粒子径は200nm、 II合 本の瓜位平均分子型は180000であった。 瓜合体一次粒子分散液Aと略す。)

[0061]

[聚2]

120部 (固形分として) 青色色素EP-700BlueGA (大日精化社製) 7部 瓜合体一次粒子分散液 A

(スラリー中の固形分として27部)をサンプリングし 50 以上の現合物をディスパーザーで分散機件しながら30 (内核粒子) の結合強度を上げるため、95℃に昇遣し C3時間保持した(熱成工程)。ここでスラリーの一部 -40℃に2時間保持した(凝集工程)。この後、攪拌 しながら70℃に昇温して3時間保持し、更に会合粒子

た。この粒子の体積平均粒子径は7.. 5μmまた数平均 粒子径は6.7μmの非常にシャーブな粒度分布を示し た。この粒子のガラス転移温度は49℃であった。この て冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、40℃の送風乾 粒子に疎水性シリカ (R972、日本アエロジル社製) 燥機で10時間乾燥することにより乾燥粒子が得られ

定用のトナーとした。このトナーを市販のフェライトキ 凌度が4%の割合で混合し、定法に従いブローオフ帯電 0. 5部をケミカルミキサーを用いて外添して帯電量調 ャリア (パウダーテック社製 FL-100) にトナー **量捌定器 (東芝ケミカル社製) で捌定したところー22**

を作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ+18 れたペンゾグアナミン樹脂の分散液20部(内核粒子1 5 に関整した。 攪拌を続けながら下記に示す手順で得ら た。さらに2時間投枠と温度を維持した後冷却し中間層 粒子の体積平均粒子径は7.8μmまた数平均粒子径は 6. 6 mmの非常にシャープな粒度分布を示した。この [0062] <中間層の形成>熟成工程を終了したスラ リー液を冷却して75℃に維持し、苛性ソーダでpHを 水洗し、40℃の送風乾燥機で10時間乾燥することに より乾燥した中間層を有する粒子が得られた。この内核 製) 0. 5 部をケミカルミキサーを用い外添してトナー 00部に対して4部)を15分でこのスラリーに淡加し を形成した。このスラリーの少量を桐山ロートで濾過、 母粒子に疎水性シリカ (R972、日本アエロジル社

【0063】 (ペンゾグアナミン樹脂分散液の関製) 水 80部に固形分濃度で1部のカチオン界面活性剤(花王 社製、サニゾールB-50)、同じく3部のノニオン界 **固括性剤 (花王社敷、エマルゲン950) 、20部のベ** ンゾグアナミン樹脂(日本触媒社製、エポスターS)を で平均粒径が0.15μmになるまで分散させて分散液 **現合しメディアミル(ターボ工業社製、OB-0.5)** #Cであった。

【0064】<外殻層の形成>下記のモノマー類、及び 開始剤を提拌下に80℃で2時間で添加して乳化瓜合を 行った。

[0065]

400每 ドデッドヘンゼンスルホン数ナトリウム 欧イドンギ [表3]

(ホノマー種)

20倍 808 3部 アクリル酸プチル アクリル酸 (宏義性) スチアン

シアコプスンガン (医双型)

0.2部

8%アスコルピン酸水溶液 8%過酸化水森水溶液

ワックスエマルション (粒径300nm)

脱イオン水(ワックスエマルション中の水分を含む) 400部 エレミノール JS-2 (三洋化学社製)

48 FE 2003-91093 (P2003-91093A)

9

*合体一次粒子エマルションを得た。

部)を上記の中間層を形成した粒子のスラリー液に複拌 風乾燥機で10時間乾燥することによりトナー母粒子が 得られた。このトナー母粒子の体積平均粒子径は8.0 粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ (R97 **函定したところ、-29µCであった。このトナーを市** 販のブリンター(ヒューレットパッカード社製、レーザ ージェット4500) に入れて試験したところ、初期か ら非常に解像度の高い鮮明な画像が1万枚の複写におい ても維持された。また、このプリンターに内閣される定 **着機のローラー温度を関節し、トナーの定権可能を温度** を倒定したところ110℃から定着が可能になり、20 【0066】得られたエマルションの平均粒子径は20 0 nm、低合体の低量平均分子量は280000で、ま たガラス転移温度は66℃であった。この樹脂エマルシ ョン液75部 (内核粒子100部に対して固形分で15 と温度 (80℃)を維持しながら15分で添加した。そ の後さらに3時間維持して外敷屋を形成した。得られた スラリーを定法に従い脱水、洗浄を繰り返し40℃の送 μmまた数平均粒子径は6.7μmの非常にシャープな を用い外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を 0 乙以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定権 4、日本アエロジル社製)1.2部をケミカルミキサー

[奥協例2] 奥施例1における瓜合体一次粒子エマルシ **踏った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ50℃** で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せ ず良好な耐熱性を示した。

の可能な、かつ定着可能遺废巾の広い性能を持つことが

ョンの作製において乳化剤、モノマー類、等を以下のよ うに変更する以外は同じ手順を進めて本奥施例に使用す るカチオン性の重合体一次粒子エマルションを得た。 [0067] 8

10部(固形分で) 惟合反応をさらに1時間継続し、乳白色のアニオン性瓜★ 10.5部

Ξ

61	20
スチレン	7.2部
アクリル酸ブチル	2.8 部
アクリル酸ジメチルアミノエチル	3 68
トリクロロプロモメタン	18
(总体型)	
シアコテムソガン	0.2部
(超以超)	
8 %過酸化水紫水溶液	10.5萬
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部
さらに実施倒1と同様に内核粒子を開製して帯電量を調	10 * 6 μmまた数平均粒子径は6.2 μmの非常にシャープ
定したところ+18μCであり、ガラス転移温度は45	な粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ(R9
でであった。 続いて 熱成工程の終了したスラリー液を7	74、日本アエロジル社製)0.5部をケミカルミキサ
5℃に冷却した後、pHを2.5に開整し実施例1で開	一を用いて外添して本発明のトナーを作製し、上記の方
数した樹脂A40部を15分で添加した。この後は奥施	法で搭覧量を測定したところ、+14μCであった。こ
例1と同じ操作を行い、中間層を有する粒子を得た。こ	のトナーを市販複写機(シャープ社製、SF-254
のトナー帯電量は一27μ Cであった。	0) に入れて試験したところ、初期から非常に解像度の
【0068】さらに得られた中間層粒子のスラリー液に	高い鮮明な画像が2万枚の複写においても維持された。
下記に関製した樹脂エマルションを加え、奥施例1と同	また、この複写機に内臓される定落機のローラー温度を
様に操作してトナー母粒子を得た。	関節し、トナーの定着可能な温度を測定したところ、1
(外殻磨用樹脂エマルションの関製) 下記のモノマー	m 15℃から定権が可能になり、200℃以上でもオフセ
類、及び開始剤を提件下に80℃で2時間で添加し、乳	ットを起こさない非常に低温で定着の可能な、かつ定者
化瓜合を行った。	可能過度巾の広い性能を持つことが解った。さらにこの
[0000]	トナー508をポリ瓶にいれ、50℃で24時間保存し
	たところ熱酸溶による固まりは発生せず、良好な耐熱性
ドルツラスンカンスラセン数ナトコウム 0. 4度	を示した。
以イドンゲ 400 街	[奥施例3] 槐拌装置、加熱冷却装置、磯箱装置、及び
(モノマー類)	各原料・助剤仕込み装置を備えたステンレス製反応器に
スチアン 8 0 毎	下記の乳化剤、脱塩水、及びモンタン酸グリセリドとベ
アクリル数プチル 20街	ヘン酸ペヘニルの混合物をノニオン系界面活性剤で乳化
アクリル戦ジメチルアミノエチル 3倍	30 したワックスエマルジョンその他下記の材料を仕込み、
(東種茂)	TKホモミキサー(特殊機化社製)を用い、6000g
ツガルゲくソカソ 0.2時	pmで15分板符した。
(国体型)	【0071】その後、通常の福盟の根件徴での模拌下に

移温度は54℃であった。またこの内核粒子に0.5部 数平均粒子径は6.7μmの粒度分布を示し、ガラス転 の疎水性シリカ (日本アエロジル社製、R-972)を ケミカルミキサーで外添し (トナーA)、 帯電量を測定 混合し、ケミカルミキサーの中のトナーの内温が55℃ したところ – 2 4 μ C であった。さらに 3 部のペンゾグ 5 部の燐酸三カルシウム粉末(丸尾カルシウム社製)を アナミン樹脂 (日本触媒社製、エポスターS) 及び0. ピルマイナー) で入り口温度120℃、出口温度80 ナー母粒子を得た。この粒子の体積平均粒子径は9.

(13)

22 超 2, 2' ーアゾどス (2, 4ージメチルバレロニトリル)

* 終了時から凝集工程終了時に変えたこと以外は全く同じ ポントロンS-34(オリエント化学社製)

このスラリーの一部を実施例1と同じ操作で乾燥して母 粒子化し、さらに同様な処理をして帯電量を砌定したと ころ-20 4 Cであった。

[0073] 続いて懸濁園台の終了したスラリー液に、

持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶に なり、200℃以上でもオフセットを起こさない非常に [0074] この後は実施例1と同じ操作を経てトナー ンターによる実写においては良好な画像が得られ、定格 可能な温度を測定したところ120℃から定着が可能に 低温で定着の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を いれ50℃で24時間保存したところ熱融塔による固ま を得た。このトナーの裕電嵒はー21μCであり、プリ りは発生せず、良好な耐熱性を示した。

をヘンシェルミキサーで分散し、続いて2軸押出し機に

て溶融混練した後、1式ジェットミルで粉砕すると同時

に関力分級を行い、所留粒径のトナー内核粒子を得た。

[0075]

[要7]

従いトナー母粒子を作製した。即ち、下配の材料混合物

[実施例5] 以下の材料を用い泊融股牌船砕法で定法に

耐熱性を示した。

教液のトナー内核粒子への付着のタイミングを熱成工程* [奥施例4] 奥施例1においてペンゾグアナミン樹脂分

ポリエステル樹脂 (三菱レーヨン社製、ダイヤクロンFC1233) 80部 マスターパッチ顔料(山陽色紫社製、1-803;脊色顔料濃度40%)

電荷制御剤 (オリエント化学社製、ポントロンS-34) ワックス (三洋化成社製、ピスコール550P)

ル社製、Rー974)をケミカルミキサーで外添し、符 による奥写において良好な画像が得られ、定着可能な温 200七以上で6オフセットを起こさない比較的低温で 50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは このトナー内核粒子の体積平均粒子径は8.8μmまた w またこの粒子に1.2都の疎水性シリカ(日本アエロジ 定着の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を持つこ **転畳を測定したところ、-23μCであり、プリンタ-**度を測定したところ、145℃から定権が可能になり、 とが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ、 発生せず、良好な耐熱性を示した。

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その [比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な う前の外添処理トナー(トナーA)のプリンターによる 実写を500枚行ったところ、帯電量低下のため画像機 表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため に優れた帯電維持性を持つのに対して、その処理を行わ ないトナーの安面は、樹脂やその他の液ជ剤の分布が不 均一であり、特にポールミルで撹拌を続けると外添シリ カが安面より移行するために不均一性が増し、帯電安定

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

(希வ制御和)

ところ、体積平均粒子径は9.3μmまた数平均粒子径 操作を行いトナーを得た。このトナーの粒度を測定した は6.9μmであり、玻璃倒1よりはややブロードにな

2部の燐酸三カルシウムを溶解した水溶液 (2部の燐酸 ラリーのpHは4であり、燐酸三カルシウムの析出する カルシウムを8部の水に懸濁し、硝酸でpHを2として 水溶液化した)を70℃、機件下に15分で添加し、さ らに2時間維持して中間層を有する粒子を得た。このス pHであった。

フセットを起こさない、非常に低温で定権の可能な、か つ定着可能温度巾の広い性能を持つことが解った。さら にこのトナー50gをポリ叛にいれ、50℃で24時間 保存したところ熱酸着による固まりは発生せず、良好な

ったが比較的シャーブな分布を示した。このトナーの帯 配盘は一20gCであり、ブリンターによる奥写におい て良好な画像が得られ、定着可能な温度を測定したとこ ろ115℃から定着が可能になり、200℃以上でもオ

70℃で4時間瓜合を行ってトナー母粒子スラリーを得

[0072]

10.50

11合反応をさらに 1 時間継続し、乳白色のカチオン性瓜 合体一次粒子エマルションを得た。この樹脂のガラス転

8 %アスコルピン軽大格技

8 % 站眼分长 经长部接

[聚6]

して、中間層を有する粒子を得た。この粒子の帯電量は で開製した外殻層形成用樹脂エマルションを固形分換算 +15µCであり、この中間쪕を有する粒子に実施例1 で10部になるように添加しさらに水300部にディス パーザーを用いて分散させた。この分散液を市販のスプ C、供給型1L/min、アトマイザー8000cp mの運転条件にて乾燥と同時に外殻層の形成を行い、ト になるように加熱しながら間欠的に10分間外添処理を レードライヤー(アシザワニロアトマイザー社製、モー

> (国形分で) 10部

部分ケン化ポパール(日本合成社製、ゴーセノールKH-17) 4部

脱イオン水 (ワックスエマルション中の水分を含む)

(モノマー類) スチレン

背色色紫EP-700BlueGA (大日精化社製)

[0070] このトナー母粒子の体積平均粒子径は7.*

多温度は68℃であった。

ワックスエマルション (粒径300mm)

7.2部

28部

アクリル酸プチル

シアーラベンカン

(慰韓廷)

(国级)

0.2 部

μmまた数平均粒子径は6.9μmの粒度分布を示し、

性が損なわれるものと考えられる。

. (13)

23 租人の代わりに5部のペンゾグアナミン樹脂(日本樹城社製、エポスターS)を使用したこと以外は金く同様に操作してトナーを得たが、中国路形成粒子の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、ペンゾグアナミン樹脂の付着が観察されなかった。さらに外盤層も形成する光明のトナーが得られなかった。これは内核粒子その姿面に付着させたペンゾグアナミン樹脂が共

2/3 に正帯電性であり、電気的にお互いに反発したために付着しなかったものと考えられる。

[0076]

【発明の効果】本発明により定着性と耐熱性の共に優れたトナーが得られる。また、本発明のトナーは、高解像は用のブリンター、複写機等に適用することができる。

: